

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING  
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

## **Best Available Images**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

**BLACK BORDERS**

**TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT**

**BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE**

**VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS**

**UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE  
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*  
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT  
REPORT THE IMAGES TO THE  
PROBLEM IMAGE BOX.**

(19) Japan Patent Office (JP)  
(12) Patent Gazette (B2)  
(11) Patent Number: 2988966  
(24) Registration Date: October 8, 1999

(45) Publication Date: December 13, 1999

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	Id. Symbol	F1	
C 04 B 35/599		C 04 B 35/58	302N 302C

No. of Claims: 3 (total pages 6)

---

(21) Application No.: Heisei 2-152229  
(22) Application Filed: June 11, 1990  
(65) Laid-open Application Number: Heisei 4-46062  
(43) Publication Date: February 17, 1992

Examination Request Date: June 2, 1997

(73) Patentee: 999999999  
Hitachi Metals Co., Ltd.  
1-2-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo (JP)  
(72) Inventor: Yutaka Kubo  
Address: 2107-2, Yasugi-cho, Yasugi-shi, Shimane-ken  
c/o Hitachi Metals Co., Ltd., Yasugi Plant

Examiner: Yusuke (illegible) Yamada

(56) References Cited:  
Laid-open Application Showa 58-204875 (JP, A)  
Laid-open Application Showa 62-78157 (JP, A)  
(58) Examined Field: (Int. Cl.<sup>6</sup>, DB)  
C 04 B 35/58

(54) [Title of the Invention] SIALON SINTERED BODY, METHOD FOR  
MANUFACTURE THEREOF, AND GAS TURBINE BLADE USING IT

(57) [Patent Claims]

[Claim 1] A Sialon sintered body consisting of an  $\alpha$ -Sialon phase represented by the general formula  $M_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  ( $0 < x < 2$ , M is at least one element selected from Y, Er, and Yb), a  $\beta$ -Sialon phase represented by the general formula  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  ( $0 < z \leq 4.2$ ), and an intergranular phase consisting of at least one element from Si, Al, O,

N, M (M is at least one element selected from Y, Er, and Yb), wherein said sintered body is obtained by sintering of moldings satisfying the following conditions:

$$8 < \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16 \text{ (wt.\%)}$$

$$1.2 \leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$$

$$3 < \text{M}_2\text{O}_3 < 10 \text{ (wt.\%)}$$

$$74 < \text{Si}_3\text{N}_4 < 89 \text{ (wt.\%)}$$

[Claim 2] A method for the manufacture of a Sialon sintered body comprising mixing a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder, an AlN powder, an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, and an  $\text{M}_2\text{O}_3$  powder (M is at least one element from Y, Er, and Yb) so as to satisfy the following conditions:

$$8 < \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16 \text{ (wt.\%)}$$

$$1.2 \leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$$

$$3 < \text{M}_2\text{O}_3 < 10 \text{ (wt.\%)}$$

$$74 < \text{Si}_3\text{N}_4 < 89 \text{ (wt.\%)}$$

and to obtain a molding, and sintering said molding at a temperature of 1500-2000°C.

[Claim 3] A gas turbine blade consisting of the Sialon sintered body described in Claim 1.

#### [Detailed Description of the Invention]

#### (Field of Industrial Application)

The present invention relates to a Sialon sintered body having high strength at normal and high temperatures, to a method for the manufacture of such a sintered body, and to a gas turbine blade using it.

#### (Prior Art)

A Sialon sintered body has a number of merits such as excellent strength at a high temperature, very good oxidation resistance, a small thermal expansion coefficient, and a very high resistance to thermal shocks. For this reason it has been used in various fields.

$\beta$ -Sialon sintered bodies (a class of Sialon sintered bodies) represented by the general formula  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  ( $0 < z \leq 4.2$ ) have found wide application. Examined Japanese Patent Application 56-51153 (1981) and Laid-open Japanese Patent Application 58-204875 (1983) have disclosed that an  $\alpha$ -Sialon sintered body represented by the general formula  $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  ( $0 < x < 2$ , M is Li, Ca, Mg and a rare earth element, except La and Ce) or an  $\alpha/\beta$  mixed-phase Sialon sintered body consisting of both the  $\beta$ -Sialon phase and the  $\alpha$ -Sialon phase are suitable for cutting tools or the like, and such sintered bodies have recently found application in various fields.

Laid-open Japanese Patent Application 61-91065 (1986) has shown that an advantage of the  $\alpha/\beta$  mixed-phase Sialon sintered body over single-phase Sialon sintered bodies is that the former ones have higher strength than the latter ones.

Furthermore, Laid-open Japanese Patent Application 62-78157 (1987) disclosed a method for the manufacture of silicon nitride ceramics with excellent toughness, oxidation resistance, and strength at a high temperature, this method comprising sintering a mixture in which  $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$  is limited to less than 0.08% and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  is limited to less than 2%, and then replacing the intergranular phase with a crystalline substance having a high melting point. Laid-open Japanese Patent Application 62-207766 suggested manufacturing ceramics with the above-described properties by sintering a mixture in which  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  is limited to 0.2-2 and  $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN})/(\text{rare earth oxides})$  is limited to no more than 0.8.

#### (Problems Addressed by the Invention)

Laid-open Japanese Patent Applications 62-78157 and 62-207766 disclosed that in sintered bodies with  $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$  above 8 wt.%, toughness and oxidation resistance at a high temperature are degraded.

Furthermore,  $\alpha/\beta$  mixed-phase Sialon sintered bodies have insufficient strength, and none of the existing Sialon sintered bodies have a minimum strength of 400 MPa at a temperature of 1350°C required for gas turbine stationary blades and a minimum strength of 600 MPa at a temperature of 125°C [sic] required for turbine dynamic blades (properties required for gas turbine blades are described in the Report on Research of Ceramic Gas Turbines, compiled by the Japan Fine Ceramics Association, 1988.3).

The present invention was developed with the goal of application to gas turbine blades, and it is an object of the present invention to provide a Sialon sintered body in which the high-temperature strength of  $\alpha/\beta$  mixed-phase Sialon sintered bodies that have excellent strength is further increased, a method for the manufacture of such, and a gas turbine blade using it.

#### (Means of Resolving the Problems)

The present invention provides a Sialon sintered body consisting of an  $\alpha$ -Sialon phase represented by the general formula  $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  ( $0 < x < 2$ , M is at least one element from Y, Er, and Yb), a  $\beta$ -Sialon phase represented by the general formula  $\text{Si}_6\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  ( $0 < z \leq 4.2$ ), and an intergranular phase consisting of at least one element from Si, Al, O, N, M (M is at least one element from Y, Er, and Yb), wherein the sintered body is obtained by sintering of moldings satisfying the following conditions:

$$\begin{aligned} 8 &< \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16 \text{ (wt.\%)} \\ 1.2 &\leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3 \\ 3 &< \text{M}_2\text{O}_3 < 10 \text{ (wt.\%)} \\ 74 &< \text{Si}_3\text{N}_4 < 89 \text{ (wt.\%)} \end{aligned}$$

In the Sialon sintered body in accordance with the present invention, the ratio of components in a molding prior to sintering plays an important role. Thus, the sintered bodies in accordance with the present invention are the  $\alpha/\beta$  mixed phase Sialon sintered body, and an especially high strength at a high temperature can be obtained if the four components, AlN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$  (M = Y, Er, Yb), and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  are combined at ratios within

the specific ranges. It is especially important that the amounts of AlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their mixing ratio satisfy the specific requirements and that M in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is added to improve sinterability, be a specific element.

In order to obtain a stable  $\alpha/\beta$  mixed phase Sialon sintered body and to improve high-temperature strength, it is necessary that the AlN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount be higher than in conventional moldings. The respective appropriate range is  $8 < \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16$ . If AlN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 8 wt.%, or more than 16 wt.%, the high-temperature strength is decreased, which is undesirable.

When the AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio is less than 1.2 and more than 3, the high-temperature strength is decreased, therefore the AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio should be within the range  $1.2 \leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$ .

When the M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> amount is no more than 3%, the improvement in sinterability is small, and when this amount is above 10%, the high-temperature strength of the intergranular phase is decreased, which is undesirable.

The range of elements constituting M in M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is limited to Y, Er, and Yb because when these three elements were used, the degradation of bending strength within a temperature range from room temperature to a high temperature was found be less than that when other rare earth elements were used.

For the reasons described above, the composition was restricted to the above-described ranges.

The present invention also provides a method for the manufacture of a Sialon sintered body comprising the steps of mixing a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder, an AlN powder, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, and an M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder (M is at least one element from Y, Er, and Yb) so as to satisfy the following conditions:

$$8 < \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16 \text{ (wt.\%)}$$

$$1.2 \leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$$

$$3 < \text{M}_2\text{O}_3 < 10 \text{ (wt.\%)}$$

$$74 < \text{Si}_3\text{N}_4 < 89 \text{ (wt.\%)},$$

and to obtain a molding, and sintering the molding at a temperature of 1500-2000°C.

The reasons for selecting such composition ratios of the compounds constituting the molding are described above.

The sintering temperature is restricted to 1500-2000°C for the following reasons. When the sintering temperature is less than 1500°C, a dense sintered body cannot be obtained even when a high pressure is applied or sintering is conducted in a high-pressure gas. When the sintering temperature is above 2000°C, the decomposition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cannot be prevented even when sintering is conducted in a N<sub>2</sub> atmosphere under pressure. Furthermore, it is preferred that the sintering be conducted in a nitrogen gas atmosphere; the nitrogen gas pressure can be within a range from normal to high pressure.

The above-described Sialon sintered body has excellent high-temperature strength at temperatures of 1200-1350°C and higher, and is especially suitable as a material for gas turbine blades.

[Embodiments]

The present invention will be described below in greater detail with reference to embodiments thereof.

## Embodiment 1

Various compositions presented in Table 1 were prepared by using a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder (particle size 0.7  $\mu\text{m}$ ,  $\alpha$  conversion ratio 93%), an  $\text{AlN}$  powder (particle size 1  $\mu\text{m}$ , purity 99%), an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder (particle size 0.5  $\mu\text{m}$ , purity 99.5%), and an  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  powder (particle size 1.5  $\mu\text{m}$ , purity 99.5%). The powders were mixed, the mixtures were molded, and the moldings were sintered for 7 h at a temperature of 1780°C in a nitrogen atmosphere under a pressure of 9 atm. The bending strength of the obtained sintered bodies at normal temperature and at 1300°C is presented in Table 1.

In this embodiment, the amount of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  was made constant (6.0 wt.%) in order to clarify the effect of the amounts of  $\text{AlN}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and their weight ratio. In the comparative examples shown in Table 1, the total amount of  $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$  and/or the  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio were outside the ranges specified by the present invention.

The evaluation of data relating to strength in Table 1 shows that the degradation of strength at a high temperature is small and a high strength at a high temperature can be obtained when the  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  weight ratio is 1.2-3 and the total amount of  $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$  is more than 8 wt.% and less than 16 wt.%.

Table 1

Compn. No.	Item	$\text{AlN}$ amount (wt.%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ amount (wt.%)	$\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (wt.%)	$\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ weight ratio	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ (wt.%)	Bending strength (normal temp., $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	Bending strength (1300°C, $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )
1	Comp. Ex.	7.0	2.0	9.0	3.50	6.0	61	35
2	Embod.	7.0	2.5	9.5	2.80	6.0	65	53
3	"	7.0	4.0	11.0	1.75	6.0	69	59
4	"	7.0	5.0	12.0	1.40	6.0	73	54
5	"	7.0	5.5	12.5	1.28	6.0	68	50
6	Comp. Ex.	7.0	6.0	13.0	1.16	6.0	63	36
7	"	8.0	2.5	10.5	3.20	6.0	62	43
8	Embod.	8.0	3.0	11.0	2.67	6.0	67	51
9	"	8.0	4.0	12.0	2.00	6.0	64	56
10	"	8.0	5.0	13.0	1.60	6.0	63	54
11	"	8.0	6.0	14.0	1.33	6.0	61	52
12	Comp. Ex.	8.0	7.0	15.0	1.14	6.0	57	39
13	"	9.0	2.5	11.5	3.60	6.0	61	41
14	Embod.	9.0	3.5	12.5	2.57	6.0	65	50
15	"	9.0	4.5	13.5	2.00	6.0	63	52
16	"	9.0	6.0	15.0	1.50	6.0	60	50
17	Comp. Ex.	9.0	8.0	17.0	1.13	6.0	56	37
18	"	11.5	5.5	17.0	2.09	6.0	53	35
19	"	5.5	2.5	8.0	2.20	6.0	51	34

## Embodiment 2

Several compositions were prepared by using the same powders as were used in Embodiment 1 and various rare earth oxide powders (particle size 1.0-1.5  $\mu\text{m}$ , purity 99.9%). In this embodiment, AlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used in constant amounts of 7.0 and 4.0 wt.%, respectively. The powders were mixed, molded, and sintered for 5 h at a temperature of 1800°C in a nitrogen atmosphere under a normal pressure. Properties of the obtained sintered bodies are presented in Table 2.

The results obtained show that a high strength at a high temperature can be obtained and the sintered bodies are suitable for gas turbine blades or the like when at least one element from Y, Er, and Yb is selected as the rare earth oxide and the amount of the rare earth oxide is above 3 wt.% and less than 10 wt.%. Furthermore, it is clear that when Y, Er, Yb oxides are added, the decrease in the bending strength at a high temperature is lower than that observed when Nd, Sm, Eu, Dy oxides are used.

Table 2

Compn. No.	Item	Type of rare earth oxide	Amount of rare earth oxide (%)	Bending strength (normal temp., kgf/mm <sup>2</sup> )	Bending strength (1300°C, kgf/mm <sup>2</sup> )
20	Comp. Ex.	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	54	37
21	Embod.	"	3.5	59	51
22	"	"	5.0	63	56
23	"	"	6.5	66	59
24	"	"	8.0	64	58
25	"	"	9.5	62	54
26	Comp. Ex.	"	10.5	56	44
27	Embod.	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	70	60
28	"	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	69	57
29	Comp. Ex.	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	65	47
30	"	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	60	46
31	"	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	67	43
32	"	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	62	47
33	Embod.	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0 + 3.0	67	57

The above-described embodiments demonstrate that a Sialon sintered body manufactured by the method in accordance with the present invention and consisting of an  $\alpha$ -Sialon phase containing at least one element selected from Y, Er, and Yb in a solid solution form, a  $\beta$ -Sialon phase, and an intergranular phase are obtained by sintering of moldings with a composition within the specific range, and the sintered bodies have excellent strength at high temperature.

Sintered bodies with the same properties can be obtained by employing a sintering method other than that used in the embodiments, for example, hot pressing, HIP and the like.

#### (Effect of the Invention)

In accordance with the present invention, a Sialon sintered body with a high-temperature strength much higher than that of conventional sintered bodies can be obtained by selecting Y, Er, and Yb as elements for forming a solid solution in  $\alpha$ -Sialon

in the  $\alpha/\beta$  mixed-phase Sialon sintered body and by selecting the specific amounts of AlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, among all the compounds constituting the sintered body, and a ratio thereof at a compounding stage. As a result, the  $\alpha/\beta$  mixed-phase Sialon sintered body can be used for high-temperature applications, primarily for gas turbine blades.



00-0047

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2988966号

(45) 発行日 平成11年(1999)12月13日

(24) 登録日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/599

C 0 4 B 35/58

3 0 2 N

3 0 2 C

請求項の数3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平2-152229

(22) 出願日 平成2年(1990)6月11日

(65) 公開番号 特開平4-46062

(43) 公開日 平成4年(1992)2月17日

審査請求日 平成9年(1997)6月2日

(73) 特許権者 999999999

日立金属株式会社

東京都港区芝浦1丁目2番1号

(72) 発明者 久保 裕

島根県安来市安来町2107番地の2 日立

金属株式会社安来工場内

審査官 山田 勇毅

(56) 参考文献 特開 昭58-204875 (J P, A)

特開 昭62-78157 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>8</sup>, D B名)

C04B 35/58

(54) 【発明の名称】 サイアロン焼結体およびその製造方法ならびにこれを用いたガスタービン翼

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子量比が $M_x (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$  ( $0 < x < 2$ , MはY, Er, Ybの1種または2種以上)の一般式で示される $\alpha$ サイアロン相、 $Si_{8-z}Al_zO_zN_{8-z}$  ( $0 < z \leq 4$ 、2)の一般式で示される $\beta$ サイアロン相およびSi, Al, O, N, M (MはY, Er, Ybの1種または2種以上)の少なくとも1種以上よりなる粒界相で構成されるサイアロン焼結体であって、前記焼結体は、 $8 < AlN + Al_2O_3 < 16$  [wt%] $1.2 \leq AlN / Al_2O_3 \leq 3$  $3 < M_2O_3 < 10$  [wt%] $74 < Si_3N_4 < 89$  [wt%]

を満たす成形体が焼結されてなることを特徴とするサイアロン焼結体。

【請求項2】  $Si_3N_4$ 粉末、AlN粉末、 $Al_2O_3$ 粉末、

2

 $M_2O_3$ 粉末 (MはY, Er, Ybの1種または2種以上)を、  
 $8 < AlN + Al_2O_3 < 16$  [wt%] $1.2 \leq AlN / Al_2O_3 \leq 3$  $3 < M_2O_3 < 10$  [wt%] $74 < Si_3N_4 < 89$  [wt%]

を満たすように混合して成形体となし、該成形体を1500～2000℃で焼結することを特徴とするサイアロン焼結体の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載のサイアロン焼結体で構成したことを特徴とするガスタービン翼。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、常温および高温にて高強度を有するサイアロン焼結体およびその製造方法ならびにこれを用いたガスタービン翼に関するものである。

## 〔従来の技術〕

サイアロン焼結体は、高温強度および耐酸化性に優れ、かつ熱膨張係数が小さく、耐熱衝撃性が非常に大きい等の利点があるため、近年各方面の分野に利用されている。

サイアロン焼結体としては、一般式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{16}$  ( $0 < z \leq 4.2$ ) で示される $\beta$ サイアロン焼結体が広く実用化されている。最近、 $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  ( $0 < x < 2$ ,  $\text{M}$ は $\text{Li}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ および $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ を除く希土類元素)の一般式で示される $\alpha$ サイアロン焼結体あるいは上記 $\beta$ サイアロンと $\alpha$ サイアロンの混相を有する $\alpha/\beta$ 混相サイアロン焼結体も切削工具等に利用できることが特公昭56-51153号公報、特公昭58-204875号公報等に開示され、各分野で用いられるようになってきた。

これらサイアロン焼結体のうち、 $\alpha/\beta$ 混相サイアロンは、単一相のサイアロン焼結体に比べ、高強度となるという利点を有していることが特開昭61-91065号等により知られている。

また、高温強度、靱性および耐酸化性に優れた窒化珪素系の焼結体を得る方法として、特開昭62-78157号公報には、 $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ を0.08%未満、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ を2%未満と限定した混合物を焼結後、粒界相を高融点の結晶質に換えること、特開昭62-207766号公報には、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ を0.2~2とし、 $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN})/\text{希土類酸化物}$ を0.8以下と限定した混合物を焼結することが開示されている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

特開昭62-78157号公報、あるいは特開昭62-207766号公報では、 $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ が8重量%を超える焼結体では、高温での耐酸化性および靱性が劣化するものとされていた。

また、 $\alpha/\beta$ 混相サイアロン焼結体も高温強度はなお十分ではなく、現在のサイアロン焼結体では、ガスタービン静翼に要求される1350℃での最低強度400MPa、タービン動翼に要求される125℃での最低強度600MPaの条件を満足できるものは得られていない(ガスタービン翼の要求特性については、セラミックスガスタービン調査報告書、日本ファインセラミックス協会編、1988.3参照)。

本発明は、特にガスタービン翼への適用を目的としてなされたもので、本発明の目的は強度の優れた $\alpha/\beta$ 混相サイアロン焼結体の高温強度をさらに高めたサイアロン焼結体およびその製造方法ならびにこれを用いたガスタービン翼を提供することである。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、原子量比が $\text{M}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  ( $0 < x < 2$ ,  $\text{M}$ は $\text{Y}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ の1種または2種以上)の一般式で示される $\alpha$ サイアロン相、 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{16-z}$  ( $0 < z \leq 4.2$ )の一般式で示される $\beta$ サイアロン相および $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{M}$  ( $\text{M}$ は $\text{Y}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ の1種または2種以上)の少なくとも

1種以上よりなる粒界相で構成されるサイアロン焼結体であって、前記焼結体は、

$$8 < \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16 \text{ (wt\%)} \\ 1.2 \leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3 \\ 3 < \text{M}_2\text{O}_3 < 10 \text{ (wt\%)} \\ 74 < \text{Si}_3\text{N}_4 < 89 \text{ (wt\%)} \\ \text{を満たす成形体が焼結されてなることを特徴とするサイアロン焼結体である。}$$

本発明のサイアロン焼結体は、焼結前の成形体の組成割合が重要で、 $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$ ),  $\text{Si}_3\text{N}_4$ の4つの化合物の特定の関係を有する組成割合とすることで、本発明の焼結体を $\alpha/\beta$ 混相のサイアロンとし、特に高温強度の高いものにすることができる。特に $\text{AlN}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の量、混合比、および焼結性を改善するために添加する $\text{M}_2\text{O}_3$ の $\text{M}$ が特定の元素であることが必要である。

$\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 量は、安定して $\alpha/\beta$ 混相のサイアロン焼結体にする、および特に高温強度を高めるために、従来の成形体に配合される割合よりも多目にする必要がある。その適正範囲は、 $8 < \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16$ である。 $\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 量が8wt%、および16%以上であると高温強度が低下し好ましくない。

また、 $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比が1.2未満および3を越えると高温強度が低下するので $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比は $1.2 \leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3$ とする。

$\text{M}_2\text{O}_3$ 量は3%以下では、焼結性を改善する効果が少なく、10%を越えると粒界相の高温強度低下の原因となるため好ましくない。

また、 $\text{M}_2\text{O}_3$ の $\text{M}$ を構成する元素を $\text{Y}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ に限定したのは、これらの三元素は他の希土類元素に比べ室温から高温までの曲げ強度の劣化が少ないことを見出したためである。

以上の理由から、上記範囲に組成を限定した。

また、本発明は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末、 $\text{AlN}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末、 $\text{M}_2\text{O}_3$ 粉末 ( $\text{M}$ は $\text{Y}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ の1種または2種以上)を、

$$8 < \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3 < 16 \text{ (wt\%)} \\ 1.2 \leq \text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 3 \\ 3 < \text{M}_2\text{O}_3 < 10 \text{ (wt\%)} \\ 74 < \text{Si}_3\text{N}_4 < 89 \text{ (wt\%)} \\ \text{を満たすように混合して成形体となし、該成形体を1500} \\ \sim 2000^\circ\text{Cで焼結することを特徴とするサイアロン焼結体の製造方法である。}$$

ここで、成形体を構成する各化合物の組成割合の限定理由は上述した通りである。

また、焼結温度を1500~2000℃に限定したのは、1500℃未満では、高圧力をかけたり、高圧のガス中で焼結しても十分に緻密な焼結体が得られないためであり、2000℃を越えるとたとえ加圧 $\text{N}_2$ 雰囲気中で焼結する場合でも $\text{Si}_3\text{N}_4$ の分解を抑制できなくなるからである。なお、焼結の雰囲気については、窒素ガス雰囲気が望ましく、窒

5

素ガスの圧力は常圧でも高圧でも構わない。

上述したサイアロン焼結体は、1200～1350℃以上での高温強度が優れ、特にガスタービン翼の材料として好ましい。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

実施例 1

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉末（粒径0.7μm、α化率93%）、AlN粉末（粒径1μm、純度99%）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（粒径0.5μm、純度99.5%）、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（粒径1.5μm、純度99.9%）を用いて、第1表に示すような種々の組成の配合を行なった。これら粉末を混合して成形体に成形の後、9気圧の窒素

6

雰囲気中において、1780℃×7hrの条件で焼結を行なった。得られた焼結体の常温での曲げ強度および1300℃での曲げ強度の特性を第1図に示す。

本実施例では、AlNとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量および重量比の影響を明らかにするために、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は一定（6.9wt%）にしてある。第1表の比較例とは、AlN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計量またはもよびAlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比が本発明の範囲外にあるものである。

第1表の強度の評価より、AlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量比がAlN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1.2～3を満たし、かつAlN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計量が8wt%を越え、16wt%を満たすときに高温時の強度劣化が少なく、高い高温強度が得られることがわかる。

第 1 表

組成物 番号	区 分	AlN量 (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量 (wt%)	AlN+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	AlN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量比	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 量 (wt%)	曲げ強度 (常温, kgf/mm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (1300℃, kgf/mm <sup>2</sup> )
1	比較例	7.0	2.0	9.0	3.50	6.0	61	35
2	実施例	7.0	2.5	9.5	2.80	6.0	65	53
3	"	7.0	4.0	11.0	1.75	6.0	69	59
4	"	7.0	5.0	12.0	1.40	6.0	73	54
5	"	7.0	5.5	12.5	1.27	6.0	68	50
6	比較例	7.0	6.0	13.0	1.16	6.0	63	36
7	"	8.0	2.5	10.5	3.20	6.0	62	43
8	実施例	8.0	3.0	11.0	2.67	6.0	67	51
9	"	8.0	4.0	12.0	2.00	6.0	64	56
10	"	8.0	5.0	13.0	1.60	6.0	63	54
11	"	8.0	6.0	14.0	1.33	6.0	61	52
12	比較例	8.0	7.0	15.0	1.14	6.0	57	39
13	"	9.0	2.5	11.5	3.60	6.0	61	41
14	実施例	9.0	3.5	12.5	2.57	6.0	65	50
15	"	9.0	4.5	13.5	2.00	6.0	63	52
16	"	9.0	6.0	15.0	1.50	6.0	60	50
17	比較例	9.0	8.0	17.0	1.13	6.0	56	37
18	"	11.5	5.5	17.0	2.09	6.0	53	35
19	"	5.5	2.5	8.0	2.20	6.0	51	34

## 実施例 2

実施例 1 と同様の粉末および各種希土類酸化物粉末（粒径1.0～1.5μm、純度99.9%）を用いて、種々の組成の配合を行なった。ここでAlN量、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量はそれぞれ7.0、4.0wt%一定とした。これら粉末を混合、成形の後、1800℃×5hr、常圧窒素雰囲気中で焼結した。得ら \* 50

\* れた焼結体の特性を第2表に示す。

これより、希土類酸化物としてY, Er, Ybの1種または2種以上を選び、かつ希土類酸化物量が3wt%を越え10wt%未満のときに高い高温強度が得られガスタービン翼等に好適であることがわかる。また、Y, Er, Ybの酸化物を添加した場合には、Nd, Sm, Eu, Dyの酸化物を添加した

場合より、高温における曲げ強度の低下が少ないことが\* \*わかる。

第 2 表

焼結体 番号	区 分	希土類酸化物 種 類	希土類酸化物量 (%)	曲 げ 強 度 (常温, kgf/mm <sup>2</sup> )	曲 げ 強 度 (1300℃, kgf/mm <sup>2</sup> )
20	比較例	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	54	37
21	実施例	"	3.5	59	51
22	"	"	5.0	63	56
23	"	"	6.5	66	59
24	"	"	8.0	64	58
25	"	"	9.5	62	54
26	比較例	"	10.5	56	44
27	実施例	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	70	60
28	"	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	69	57
29	比較例	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	65	47
30	"	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	60	46
31	"	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	67	43
32	"	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5	62	47
33	実施例	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0+3.0	67	57

以上の実施例より、本発明の製造方法で製造し、Y, Er, Ybの1種または2種以上を固溶した $\alpha$ サイアロン相、 $\beta$ サイアロン相および粒界相からなるサイアロン焼結体は、特定の組成範囲の成形体を焼結したことを特徴としており、著しく優れた高温強度が得られることが明らかである。

なお、本実施例以外の焼結方法、例えばホットプレス

※ス、HIPなどによっても同等の特性を得ることができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、 $\alpha/\beta$ 混相サイアロンにおいて、 $\alpha$ サイアロン中への固溶元素として、Y, Er, Ybを選び、焼結体を構成する化合物のうち、特に配合時のAlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量および比率を選ぶことにより、従来より著しく高温

※50

(6)

特許2988966

11

強度の高いサイアロン焼結体が得られる。これにより、  
ガスタービン翼をはじめとする高温用途への $\alpha/\beta$ 混相

12

サイアロンの適用が可能となる。